

Docket No. 219007US0

APR 25 2002

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Satoshi MACHIDA et al.

GAU:

SERIAL NO: 10 059,239

EXAMINER:

FILED: January 31, 2002

FOR: DRY TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC IMAGES

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

JAPAN

APPLICATION NUMBER

2001-024298

MONTH/DAY/YEAR

JANUARY 31, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, MCCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Richard L. Treanor

Registration No. 36,379



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMIN 10 98)



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application: 2001年 1月31日

出願番号
Application Number: 特願2001-024298

[ST.10/C]: [JP2001-024298]

出願人
Applicant(s): 株式会社リコー

2002年 2月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2002-3007503

【書類名】 特許願

【整理番号】 0009662

【提出日】 平成13年 1月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 乾式電子写真用トナー

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 望月 賢

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 杉浦 英樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 梅村 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 増田 稔

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 鈴木 浩介

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 鈴木 智美

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 朝比奈 安雄

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】

【識別番号】 100074505

【弁理士】

【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 乾式電子写真用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも着色剤及びバインダー樹脂を主成分とする乾式電子写真用トナーにおいて、該バインダー樹脂が、

I) (a) エポキシ樹脂と、(b) 2 価フェノールと、(c) 2 価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルとを反応して合成された、主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂部と、

II) 少なくとも 2 価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルと多価カルボン酸とを反応して合成されたポリエステル樹脂部とからなる樹脂であることを特徴とする乾式電子写真用トナー。

【請求項 2】 ポリオール樹脂部のエポキシ樹脂とポリエステル樹脂部との比率が、9 5 / 5 から 6 0 / 4 0 である請求項 1 記載の乾式電子写真用トナー。

【請求項 3】 ポリオール樹脂部の (a) エポキシ樹脂が、数平均分子量の相違する少なくとも 2 種以上のビスフェノール型エポキシ樹脂である請求項 1 または 2 記載の乾式電子写真用トナー。

【請求項 4】 樹脂のエポキシ当量が 2 0 , 0 0 0 以上である請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の乾式電子写真用トナー。

【請求項 5】 樹脂の酸価が 5 以下である請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の乾式電子写真用トナー。

【請求項 6】 樹脂の酸価が 1 以下である請求項 1 ~ 4 いずれかに記載 乾式電子写真用トナー。

【請求項 7】 ポリエステル樹脂部の多価カルボン酸が 2 価カルボン酸である請求項 1 ~ 6 いずれかに記載の乾式電子写真用トナー。

【請求項 8】 ポリエステル樹脂部の多価カルボン酸が 2 価カルボン酸である請求項 1 ~ 7 いずれかに記載の乾式電子写真用カラートナー。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、乾式電子写真用トナーに関し、詳しくは、一成分現像方式や、現像剤の量が少ない小型の現像器を用いる二成分現像方式のフルカラー画像形成装置に好適なトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

乾式電子写真法では感光体に静電潜像を形成し、乾式トナーで現像後、トナー画像をコピー用紙上に転写し、ついで熱定着（通常、熱ローラーを使用する）してコピーを得ている。特にフルカラー画像を得るためには画像光沢や良好な発色を必要とするため、しばしば特開昭61-7844号で示されるようなポリエステル樹脂や、特開平7-77832号で示されるようなポリオール樹脂が用いられてきた。

【0003】

前者はトナーボトルや現像器内で凝集物が生じやすく、凝集物が存在する部分の画像が白く抜ける現象が生じたり、得られた画像を塩ビマット等に接触されておくと画像が貼り付いたり、画像がべたついたりするという問題が生じやすい。また、酸価が高いと帯電電位は高くなるが環境変動が悪化する。後者のポリオール樹脂を用いた場合、特に一成分現像方式や、現像剤の量が少ない小型の現像器を用いる二成分現像方式のフルカラー画像形成装置を使用した時、帯電特性に起因する地汚れ画像が発生したり、画像濃度が低い等の問題が発生した。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、例えば一成分現像方式や、現像剤の量が少ない小型の現像器を用いる二成分現像方式の画像形成装置に用いられる、以下の特性を有するトナーを提供することである。

第一に、地汚れ画像がなく十分な画像濃度を有する鮮明な画像が得られるトナーを提供すること。

第二に、適正かつ均一な光沢を有する画像が得られるトナーを提供すること。

第三に、特にハーフトーン部で画像ぼそつきのない画像が得られるトナーを提供すること。

第四に、トナーボトルや現像器内で凝集物が生ぜず、凝集物が存在する部分の画像が白く抜ける現象の生じないトナーを提供すること。

第五に、塩ビマット等に付着しないトナーを提供すること。

第六に、さらに製造性の良いトナーを提供すること。ここで、製造性の良いとは、例えば製造時に副反応が生じ目的物が得られない可能性のないことをいう。さらには、感作性による作業者の健康や安全性に影響を与えないことをいう。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

上記の課題は下記（１）～（８）によって達成される。

（１）少なくとも着色剤及びバインダー樹脂を主成分とする乾式電子写真用トナーにおいて、バインダー樹脂が、

I）（a）エポキシ樹脂と、（b）２価フェノールと、（c）２価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルとを反応して合成された、主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂部と、

II）少なくとも２価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルと多価カルボン酸とを反応して合成されたポリエステル樹脂部とからなる樹脂であることを特徴とする乾式電子写真用トナー。

【 0 0 0 6 】

（２）上記（１）に記載のトナーにおいて、ポリオール樹脂部のエポキシ樹脂とポリエステル樹脂部との比率が、 $95/5$ から $60/40$ であることを特徴とする乾式電子写真用トナー。

【 0 0 0 7 】

（３）上記（１）又は（２）に記載のトナーにおいて、ポリオール樹脂部の（a）エポキシ樹脂が、数平均分子量の相違する少なくとも２種以上のビスフェノール型エポキシ樹脂であることを特徴とする乾式電子写真用トナー。

【 0 0 0 8 】

（４）上記（１）～（３）のいずれかに記載のトナーにおいて、樹脂のエポキシ当量が $20,000$ 以上であることを特徴とする乾式電子写真用トナー。

【 0 0 0 9 】

(5) 上記(1)～(4)のいずれかに記載のトナーにおいて、樹脂の酸価が5以下であることを特徴とする乾式電子写真用トナー。

【0010】

(6) 上記(1)～(4)のいずれかに記載のトナーにおいて、樹脂の酸価が1以下であることを特徴とする乾式電子写真用トナー。

【0011】

(7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載のトナーにおいて、ポリエステル樹脂部の多価カルボン酸が2価カルボン酸であることを特徴とする乾式電子写真用トナー。

【0012】

(8) 上記(1)～(7)のいずれかに記載のトナーにおいて、ポリエステル樹脂部の多価カルボン酸が2価カルボン酸であることを特徴とする乾式電子写真用カートナー。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明は、(a)エポキシ樹脂と、(b)2価フェノールと、(c)2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルとを反応して合成された、主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂部と、少なくとも2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルと多価カルボン酸とを反応して合成されたポリエステル樹脂部とからなる樹脂(ポリオール樹脂)をバインダー樹脂として使用することにより、画像が白く抜ける現象や塩ビマット付着を防止しつつ、一成分現像方式や、少量現像剤を用いる二成分現像方式使用時の地汚れ画像の防止や画像濃度を維持するものである。

【0014】

ここで、ポリオール樹脂部の構成樹脂であるエポキシ樹脂と、ポリエステル樹脂部との比率は、95/5から60/40であることが好ましい。60/40より小さいと環境変動が悪化して好ましくないばかりでなく、塩ビマット等に付着

するなどの現象の発生が見られる。95/5より大きいと、一成分現像方式や、現像剤の量が少ない小型の現像器を用いる二成分現像方式のフルカラー画像形成装置での画質向上が見られないという問題がある。

【0015】

本発明におけるポリオール樹脂とは、エポキシ骨格を有するが末端エポキシを有さないポリエーテルポリオール樹脂をいう。また、主鎖にポリオキシアルキレン部を有することにより、光沢の発現性が良くなることが知られている。

【0016】

また、本発明の樹脂の合成時、数平均分子量の相違する少なくとも2種以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いてポリオール部を構成すれば適正な分子量分布が得られ、鮮明なカラー画像を得ることが可能となる。この場合に、低分子量成分の数平均分子量が360～2,000であり、高分子量成分の数平均分子量が3,000～10,000であることが好ましい。分子量分布は数平均分子量と体積平均分子量の比で表現され、光沢を有するカラートナーの場合、3～8が好ましく、合成に使用する低分子量成分のエポキシ樹脂と高分子量のエポキシ樹脂の比率で制御する。

【0017】

一方、ポリエステル樹脂部は、例えばビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物と多価カルボン酸との縮合反応により合成でき、数平均分子量として500～2000であることが好ましい。

【0018】

これらの反応生成物と2価のフェノール類と1価のフェノール類又はカルボン酸類を例えばキシレン溶媒中で塩化リチウム触媒の存在下で重合させ任意の分子量のポリオール樹脂を得る事ができる。

【0019】

また、この本発明の樹脂は、末端にエポキシ基を有さないものでエポキシ価20,000以上としたものを用いれば感作性や製造時安定性の点に優れる。

【0020】

また、本発明の樹脂の軟化点は、100～130℃の範囲が好ましい。100

℃未満ではトナーボトルや現像器内で凝集物が発生しやすく、凝集物が現像され転写時、凝集物部分の画像が白く抜ける現象が起きやすい傾向にある。逆に130℃を越えると十分な定着性が得にくいという問題を生ずる傾向にある。

【0021】

さらに、本発明の樹脂の酸価は5以下であることが好ましく、さらに1以下であることがより好ましい。酸価が高いと高温時の帯電量低下など安定性に欠ける傾向にある。

【0022】

本発明の樹脂のポリオール樹脂部を構成する化合物としては以下の材料が挙げられる。

ポリオール樹脂部の製造に使用される(a)エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールAやビスフェノールとエピクロロヒドリン樹脂とを縮合反応させて得られたものが挙げられる。

【0023】

(b) 2価フェノールとしては、例えば、ビスフェノールAやビスフェノールFなどのビスフェノールが挙げられる。

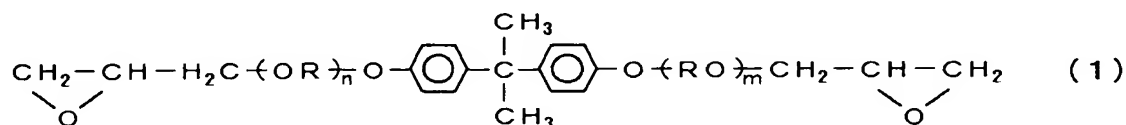
【0024】

また、前記ポリオール樹脂部の合成に使用される(c) 2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及びこれらの混合物等のアルキレンオキサイドとビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物が挙げられる。得られた前記付加物をさらにエピクロロヒドリンやβ-メチルエピクロロヒドリンでグリシジル化しても良い。

【0025】

特に、下記一般式(1)であらわされるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテルが好ましい。

【化1】



〔式中、Rは $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ である。n、mは各々1以上であって、 $n+m=2\sim 8$ である。〕

上記(1)式における $n+m$ が8を越える場合には、保存性の悪化の可能性はある。

【0026】

(a)、(b)、(c)の比率は各々25～70、10～40、15～40が好ましい。

【0027】

前記エポキシ基と反応せしめられる1価フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、イソプロピルフェノール、アミルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、キシレノール、p-クミルフェノール等が挙げられる。

【0028】

また、カルボン酸類としては、安息香酸等の芳香族カルボン酸類及びステアリン酸等の脂肪族カルボン酸類等が上げられる。

【0029】

2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物又はそのグリシジルエーテルとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及びこれらの混合物等のアルキレンオキサイドとビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物などが挙げられる。

【0030】

一方、本発明の樹脂のポリエステル樹脂部を構成する化合物としては以下の材料が挙げられる。

(1) ポリエステル樹脂部の製造に使用される2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルとしては、例えばエチレンオキサ

イド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及びこれらの混合物等のアルキレンオキサイドとビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物が挙げられる。

【0031】

また、ポリエステル樹脂部の製造に使用される多価カルボン酸としては以下のものが例示される。

2 価カルボン酸類の具体例としては、脂肪族ジカルボン酸及びその誘導体（マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、アゼライン酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、オクチルコハク酸、デシルコハク酸、ドデシルコハク酸、テトラデシルコハク酸、ヘキサデシルコハク酸、オクタデシルコハク酸、イソオクタデシルコハク酸、ヘキセニルコハク酸、オクテニルコハク酸、デセニルコハク酸、ドデセニルコハク酸、テトラプロペニルコハク酸、テトラデセニルコハク酸、ヘキサデセニルコハク酸、イソオクタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸、ノネニルコハク酸など）や脂環式ジカルボン酸（シクロヘキサンジカルボン酸、メチルメジック酸など）、芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸など）並びに、これら 2 価カルボン酸の無水物や低級アルキル（メチル、ブチルなど）エステルが挙げられる。

【0032】

3 価カルボン酸の例としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸及びこれらの酸無水物がある。

【0033】

これらは単独または混合で用いることができる。このような多官能基モノマーは、樹脂の T_g を高める効果があると共に、樹脂に凝集性を付与し、耐オフセット性を高める効果がある。

【0034】

得られた樹脂の T_g は 5 0℃ から 7 5℃ であることが好ましく、5 5℃ から 7

0℃であることがより好ましい。T_gが低いとトナーボトルや現像器内で凝集物が発生しやすく、凝集物が現像され転写時、凝集物部分の画像が白く抜ける現象が起きやすい傾向にある。逆にT_gが高いと十分な画像光沢が得にくいという問題を生ずる傾向にある。

【0035】

次に本発明の乾式トナーに用いられるその他の材料について説明する。

本発明のトナーにおいては、トナーに離型性を付与するいわゆる離型剤を用いても良い。用いられる離型剤の軟化点は70～100℃が好ましい。軟化点が70℃よりも低いと保存安定性に問題があり、逆に軟化点が100℃より高いと定着が不十分になるのみでなく、カラー画像としては光沢が低くなるなど貧弱なものとなりやすいからである。

【0036】

具体的な離型剤としては、低分子量のポリエチレンやポリプロピレン、それらの共重合体等の合成ワックス；キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、木ろう、ホホバワックス等の植物ワックス；蜜ろう、ラノリン、鯨ろう等の動物ワックス、モンタンワックスやオゾケライト等の鉱物ワックス；硬化ヒマシ油、ヒドロキシステアリン酸、脂肪酸アミド、フェノール脂肪酸エステル等の油脂ワックスなどがあげられる。

【0037】

ワックスを化学構造の点からみると、炭化水素系のワックス、エステル系のワックス、アミド系のワックス等知られているが、本発明においてはエステル系のワックスが、保存性や画像品質、定着温度幅等評価すると好適である。

【0038】

離型剤の量はトナー全体に対して1～6重量%が好適である。6重量%より多いと保存安定性等に問題が生じたり、画像表面が荒れ、光沢が低くなったりしやすい。また、1重量%より少なくても画像表面が荒れやすく光沢が低くなるなどカラー画像としては貧弱なものとなりやすい。

【0039】

着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラッ

ク、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー（10 G、5 G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエロー L、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5 G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエロー BGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド 4 R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレット G、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミン BS、パーマネントレッド（F2 R、F4 R、FRL、FRL L、F4 RH）、ファストスカーレット VD、ベルカンファストルビン B、ブリリアントスカーレット G、リソールルビン GX、パーマネントレッド F5 R、ブリリアントカーミン 6 B、ポグメントスカーレット 3 B、ボルドー 5 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー F2 K、ヘリオボルドー BL、ボルドー 10 B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、ローダミンレーキ Y、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド B、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジंकグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーン B、ナフトールグリーン B、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物である。

【0040】

着色剤の使用量は一般にバインダー樹脂100重量部に対し0.1～50重量部である。

【0041】

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。

【0042】

またその他の添加物として例えばシリカ微粒子、脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなど）、金属酸化物（酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化アンチモンなど）、フルオロポリマー等を含有してもよい。特に、疎水化されたシリカ、チタニア、アルミナ微粒子が好適である。

【0043】

シリカ微粒子としては、HDK H 2000、HDK H 2000/4、HDK H 2050EP、HDK H 1303VP（以上、クラリアント社製）やR972、R974、RX200、RY200、R202、R805、R812（以上、日本アエロジル社製）がある。

【0044】

また、チタニア微粒子としては、P-25（日本アエロジル社製）やSTT-30、STT-65C-S（以上、チタン工業社製）、TAF-140（富士チタン工業社製）、MT-150W、MT-500B、MT-600B（以上、テイカ社製）等がある。

【0045】

特に疎水化処理された酸化チタン微粒子としては、アナターゼ型やルチル型の結晶性のものや無結晶性のものを使用することができ T-805（日本エアロ

ジル社製) やルチル型としてMT-100S、MT-100T、MT150A、MT150AFM (以上、テイカ社製) やSTT-30A、STT-65S-S (以上、チタン工業社製)、TAF-500T、TAF-1500T (以上、富士チタン工業社製)、MT-100S、MT-100T (以上、テイカ社製)、ITS (石原産業社製) 等がある。

【0046】

疎水化処理されたシリカ微粒子およびチタニア微粒子、アルミナ微粒子を得るためには、親水性の微粒子をメチルトリメトキシシランやメチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤で処理して得ることができる。また、添加物として脂肪酸金属塩 (ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム等)、金属酸化物 (アルミナ、酸化錫、酸化アンチモン等)、フルオロポリマー等を合わせて含有してもよい。

【0047】

以上のような材料からなる本発明のトナーは以下に示すキャリアと共に2成分系現像剤として使用しても、トナー単独で1成分系現像剤として使用してもよい。

【0048】

2成分系現像剤として使用される場合、使われるキャリアとしては鉄粉、フェライト、ガラスビーズ等、従来と同様である。なおこれらキャリアは樹脂を被覆したものでよい。この場合使用される樹脂は公知のものでよいが、例として、アクリル樹脂、ポリ弗化炭素、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、ポリビニルアセタール、シリコーン樹脂等である。

【0049】

いずれにしてもトナーとキャリアとの混合割合は、一般にキャリア100重量部に対しトナー0.5~6.0重量部程度が適当である。

【0050】

本発明の樹脂の軟化点、T_gを測定する方法としては、次の方法を用いる。まず、軟化点を測定する装置として、メトラ社の全自動滴点装置FP5/FP53を使用し、以下の手順で測定する。

1) 粉碎試料を溶融つぼに入れて20分放置した後、試料カップ(滴下口径6.35mm)のカップのふちまで試料を注ぎ込み、常温になるまで冷却してカートリッジにセットする。

2) FP-5コントロールユニットに所定の昇温速度($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$)測定開始温度(予期軟化温度の 15°C 以下に設定する)をセットする。

3) FP-53加熱炉にカートリッジを装着し、30秒放置後、スタートレバーを押し下げ、測定を開始する(以後の測定は自動的に行なわれる)。

4) 測定が終了したら、カートリッジをはずす。

5) 軟化点($^{\circ}\text{C}$)は、以下のように計算する。

FP-5の結果表示パネルAの値+補正值

(ここで、得られた結果に上記の補正值を加えれば、デュラン水銀法の結果と対応する。また、結果表示パネルAの値と測定開始温度(パネルB、Cの値)の差が 15°C 以上でない時は試験をやりなおす。)

【0051】

次に、 T_g を測定する装置として、セイコー電子社製DSC-200を使用、以下の手順で測定する。

1) 試料を粉碎し、重量 $10 \pm 1\text{mg}$ をアルミ製試料容器に計り取り、その上からアルミ蓋をクリンプする。

2) 窒素雰囲気中でDSC法によりガラス転移温度(T_g)を測定する。

【0052】

(分析条件)

試料を、室温から昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 150°C まで加熱した後、 150°C で10min間放置、降温速度 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 0°C まで試料を冷却して10min放置、窒素雰囲気($20\text{cc}/\text{min}$)で再度 150°C まで昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱してDSC測定を行う。 T_g は、解析ソフト〔 T_g ジョブ〕を用いてピーク立ち上がり温度を読み取る。

また、エポキシ当量はJIS K7236の4.2に示される指示薬滴定法によった。

【0053】

【実施例】

以下に本発明を実施例によって説明する。なお部は全て重量部である。これら実施例は、本発明の一例に過ぎず、本実施例に本発明が限定されない。

【0054】

(実施例1)

下記に示す各カラートナー処方混合物を熱ロールミルで溶融混練し、冷却後、ハンマーミルで粗粉碎、ジェット粉碎機で微粉碎し得られた微粉末を5～15 μm の粒径に分級して各色トナーを作った。

(樹脂の合成例)

攪拌装置、温度計、 N_2 導入口、冷却管付セパラブルフラスコに、低分子ビスフェノールA／エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂（三井化学社製E P O M I K R-140P数平均分子量：約360）300g、高分子ビスフェノールA／エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂（三井化学社製 E P O M I K R-309数平均分子量：約2900）150g、ビスフェノールA型プロピレンオキサイド付加物のジグリシジル化物（前記一般式（1）において $n+m$ ：約2.1）230g、ビスフェノールA 240g、p-クミルフェノール90g、低分子量ポリエステル樹脂（ビスフェノールA型プロピレンオキサイド付加物と無水フタル酸の縮合物、数平均分子量約1500）50g、キシレン200gを加えた。 N_2 雰囲気下で70～100℃まで昇温し、塩化リチウムを0.183g加え、更に160℃まで昇温し減圧下でキシレンを留去し、180℃の反応温度で6～9時間重合させて、樹脂1を得た。

この樹脂の物性は、 M_n ：4200、 M_w/M_n ：6.0、 T_g ：60℃、軟化点105℃酸価：0.5、エポキシ当量：20000以上であった。

【0055】

イエロートナー処方：

樹脂1	100部
カルナウバワックス（エステルワックス、融点：約82℃）	3部
黄色顔料（クラリアント社製Toner Yellow HG）	6部
オリエント化学工業社製E-84	2部

【0056】

マゼンタトナー処方：

樹脂 1	100部
カルナウバワックス	3部
赤色顔料（東洋インキ製造社製リオノゲンマゼンタR）	5部
オリエント化学工業社製E-84	2部

【0057】

シアントナー処方：

樹脂 1	100部
カルナウバワックス	3部
青色顔料（東洋インキ製造社製リオールブルーFG-7351）	4部
オリエント化学工業社製E-84	2部

【0058】

ブラックトナー処方：

樹脂 1	100部
カルナウバワックス	3部
黒色顔料（カーボンブラック；三菱化学社製#44）	6部
オリエント化学工業社製E-84	2部

【0059】

上記材料の混合物を熱ロールミルで溶融混練し、冷却後、ハンマーミルで粗粉碎後、エアージェット粉碎機で微粉碎し得られた微粉末を分級して平均粒径約7 μ mのトナーを作った。

次に得られたトナー100部に対し、疎水性シリカHDK2000H（クラリアントジャパン製）0.7部を混合し、図1に示す現像部を有し ϕ 30のPFAコートシリコンローラー（設定温度160℃）の定着部を有する実験機に入れ75mm/secのプロセス速度でA4サイズ99枚連続印字し、画像を評価したところ、99枚の中での画像変化もなく、良好な画像が得られた。また、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの単色ソリッド画像の平均光沢度は18%であった。30℃80%RHの環境で印字したが特に画像変化は観察されなかった。

イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの単色画像を塩ビマットにはさみ、1 kg 荷重で押圧したまま 50℃ 8 時間放置したが付着等は発生しなかった。なお、光沢度の測定は光沢度計 (VG-1D) (日本電色社製) を用い、投光角度、受光角度をそれぞれ 60 度に合わせ、S、S/10 切り替え SW は S に合わせ、標準設定の後試料台に前記画像を置き測定を行った。

【0060】

(実施例 2)

実施例 1 と同様、下記に示す各カラートナー処方混合物から平均粒径約 7 μ m のトナーを作った。また、樹脂 2 の合成は、処方量のみ変更して前記の樹脂合成例と同様にして樹脂を合成した。詳細な処方及び物性は表 1 に示す。

【0061】

イエロートナー処方：

樹脂 2	100 部
黄色顔料 (クラリアント社製 Toner Yellow HG)	6 部
オリエント化学工業社製 E-84	2 部

【0062】

マゼンタトナー処方：

樹脂 2	100 部
赤色顔料 (東洋インキ製造社製リオゲンマゼンタ R)	5 部
オリエント化学工業社製 E-84	2 部

【0063】

シアントナー処方：

樹脂 2	100 部
青色顔料 (東洋インキ製造社製リオールブルー FG-7351)	4 部
オリエント化学工業社製 E-84	2 部

【0064】

ブラックトナー処方：

樹脂 2	100 部
黒色顔料 (カーボンブラック；三菱化学社製 π 44)	6 部

オリエント化学工業社製 E - 8 4

2 部

【 0 0 6 5 】

次に得られたトナー 1 0 0 部に対し、R 9 7 2（日本アエロジル社製）0. 5 部と S T T - 3 0 A（チタン工業社製）0. 3 部を混合した。次に各カラートナー 5 部を平均径 5 0 μ m の球状フェライトにシリコン樹脂をコートしたキャリア 9 5 部と混合して各色の 2 成分系現像剤を作った。これら 4 種のカラー現像剤を市販のカラー用電子写真複写機（リコー社製 P R E T E R 5 5 0）にセットし連続 9 9 枚画像をとった。

【 0 0 6 6 】

得られた画像を評価したところ、9 9 枚の中での画像変化もなく、良好な画像が得られた。また、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの単色ソリッド画像の平均光沢度は 1 7 % であった。3 0 $^{\circ}$ C 8 0 % R H の環境で印字したが特に画像変化は観察されなかった。イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの単色画像を塩ビマットにはさみ、1 k g 荷重で押圧したまま 5 0 $^{\circ}$ C 8 時間放置したが付着等は発生しなかった。

【 0 0 6 7 】

（実施例 3）

実施例 1 で示した樹脂の合成例の無水フタル酸をトリメリット酸に変更し、樹脂 3 を合成した。詳細な処方及び物性は表 1 に示す。続いて、樹脂 1 の代りに樹脂 3 を用いた以外は実施例 1 と同様にしてイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色トナー（平均粒径約 7 μ m）を作った。

次に得られたトナー 1 0 0 部に対し、R 9 7 2（日本アエロジル社製）0. 5 部と S T T - 3 0 A（チタン工業社製）0. 3 部を混合した。次に各トナー 3 部を平均径 5 0 μ m の球状フェライトにシリコン樹脂をコートしたキャリア 9 7 部と混合して 2 成分系現像剤を作った。これらの現像剤を市販の電子写真複写機（リコー社製 i m a g i o M F 2 7 0 0）にセットし連続 9 9 枚画像をとった。

【 0 0 6 8 】

得られた画像を評価したところ、9 9 枚の中での画像変化もなく、良好な画像が得られた。また、3 0 $^{\circ}$ C 8 0 % R H の環境で印字したが特に画像変化は観察さ

れなかった。単色画像を塩ビマットにはさみ、1kg荷重で押圧したまま50℃
8時間放置したが付着等は発生しなかった。

【0069】

(実施例4～7及び比較例1～3)

実施例4、5、7、比較例1は実施例2と樹脂のみを変更してトナーの作成及び評価を実施した。同様に実施例6は実施例1と樹脂のみを変更して評価した。また、比較例2、3は実施例3と樹脂のみを変更して評価した。また、詳細な実験結果は表2に示す。

【0070】

【表1】

(樹脂処方／樹脂物性表)

	ポリオール/ポリエステル	カルボン酸種	酸価	Mn	Mn/Mw	Tg	軟化点
合成例1	90/10	無水フタル酸	0.5	4200	6.0	60	105
2	95/5	無水フタル酸	0.3	4350	5.9	60	105
3	90/10	トリメット酸	0.8	5850	8.5	64	118
4	60/40	無水フタル酸	0.5	4280	5.1	62	113
5	90/10	無水フタル酸	4	4440	5.7	60	106
6	100/0			4100	5.3	60	107
7	50/50	無水フタル酸	0.8	4420	5.8	61	117
8	90/10	無水フタル酸	8	4050	6.2	61	108
9	90/10(R-309のみ)	無水フタル酸	0.6	4300	5.3	64	111
10	90/10(R-140Pのみ)	無水フタル酸	0.2	3880	4.9	59	103

【0071】

【表2】

(実験結果)

	地かぶり	画像ぼそつき	凝集体	白抜け	塩ビ付着	環境変動	評価機
実施例1	○	○	○	○	◎	◎	実験機
2	○	◎	◎	◎	◎	◎	Preter550
3	○	○	○	○	◎	◎	MF2700
4	◎	○	△～○	△～○	△～○	◎	Preter550
5	○	○	○	○	◎	△～○	Preter550
6	△	○	◎	◎	◎	◎	実験機
7	◎	△	×	×	△	◎	Preter550
比較例1	○	○	○	○	◎	×	Preter550
2	◎	×	◎	◎	◎	◎	MF2700
3	◎	◎	×	×	◎	◎	MF2700

【0072】

(評価項目)

1. 地かぶり：連続複写時の地肌部分の汚れの評価

2. 画像ぼそつき：ハーフトーン部の均一性
3. 凝集体：トナーを50℃にて48時間保管した後の凝集度合いを評価
4. 白抜け：ベタ部が白く抜けるかどうか評価
5. 塩ビ付着：一定条件でが像を50℃8時間放置した後の融着性を評価
6. 30℃／80％の環境での画像濃度の変化

【0073】

(評価ランク)

- ◎：全く問題なし
- ：問題なし
- △：若干問題あるが許容レベル
- ×：問題あり

【0074】

【発明の効果】

本発明の乾式電子写真用トナーは、長期間にわたってトナーボトルや現像器内で凝集物が生ぜず、凝集物が存在する部分の画像が白く抜ける現象が発生しないものである。このトナーを用いることにより、地かぶりがなく、ハーフトーン部での画像ぼそつきやトナーの凝集体による白抜けのない鮮明な画像を得ることができる。

さらに、得た複写画像が塩ビマット等に付着しないトナーを得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施に適する一成分現像装置の説明図である。

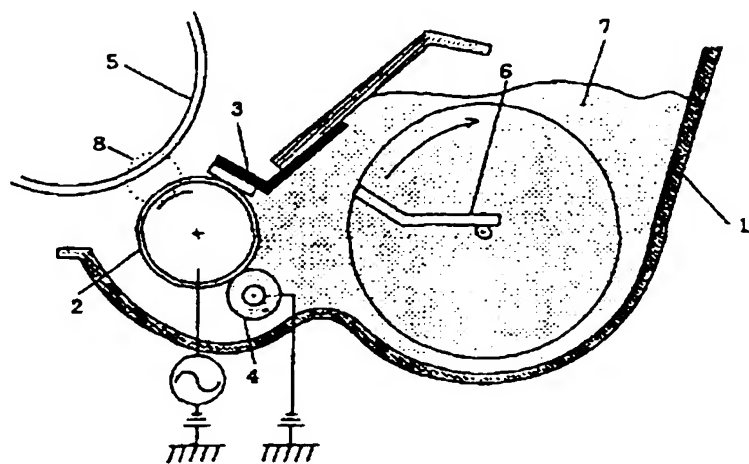
【符号の説明】

- 1 トナータンク
- 2 トナー担持体
- 3 トナー層厚規制部材
- 4 トナー供給部材
- 5 感光体

- 6 攪拌羽根
- 7 トナー
- 8 現像間隔

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 トナーボトルや現像機内で凝集することがなく、良質の画像が得られる電子写真用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも着色剤及びバインダー樹脂を主成分とする乾式電子写真用トナーにおいて、該バインダー樹脂として、

I) (a) エポキシ樹脂と、(b) 2 価フェノールと、(c) 2 価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルとを反応して合成された、主鎖にポリオキシアルキレン部を有するポリオール樹脂部と、

II) 少なくとも 2 価フェノールのアルキレンオキサイド付加物あるいはそのグリシジルエーテルと多価カルボン酸とを反応して合成されたポリエステル樹脂部とからなる樹脂を用いる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名 株式会社リコー